

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

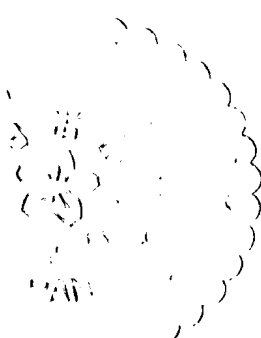
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 6 4 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J . P 2 0 0 3 - 0 9 3 6 4 5]

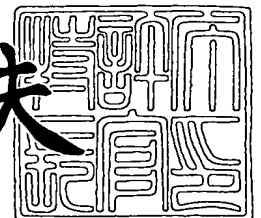
出 願 人 日 立 金 属 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 3 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 YK02B34

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22F 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
冶金研究所内

【氏名】 韓 剛

【発明者】

【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
冶金研究所内

【氏名】 上野 友典

【発明者】

【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
安来工場内

【氏名】 平川 英司

【発明者】

【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
冶金研究所内

【氏名】 上坂 修治郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1



【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 焼結体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属粉末あるいは合金粉末と、該金属粉末あるいは合金粉末よりも酸化活性の高いゲッター材とを、金属容器に減圧下で封止し、該金属容器を 5 0 MP a 以下、かつ 5 0 0 ℃以上の温度で 1 ～ 5 0 時間保持した後に、 5 0 MP a 超、かつ 1 3 4 0 ℃以下の温度で前記金属粉末あるいは合金粉末を焼結することを特徴とする焼結体の製造方法。

【請求項 2】 前記ゲッター材が、元素周期律表の IV a 族または V a 族の元素であることを特徴とする請求項 1 に記載の焼結体の製造方法。

【請求項 3】 前記金属粉末および合金粉末の融点が 1 6 0 0 ℃以上の高融点粉末であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の焼結体の製造方法。

【請求項 4】 前記焼結体がターゲット材であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素を低減する焼結体の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

粉末の焼結法としては、無加圧による焼結方法とホットプレスや熱間静水圧プレスといった加圧しながらの焼結とに分けられる。無加圧焼結法では水素炉中の焼結技術により、素材の低酸素化は可能であったが、熱間静水圧プレス等の粉末加圧焼結法においては、粉末を金属容器等のカプセル内に封じ込めて焼結を行うために封止後の著しい低酸素化は困難と考えられており、原料粉末の酸素量の低減に大きく依存していた。

【 0 0 0 3 】

最近、焼結体の低酸素化の方法として、熱間静水圧プレスを実施する際に、金属容器内部の焼結素材と接する部分に、焼結素材の金属が形成する酸化物より、

焼結温度にて形成する酸化物の酸素解離圧の低くなるゲッター金属を存在させることにより、焼結素材から酸素を移動、還元する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

【特許文献1】

特開 2000-144396 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献1には、金属容器の内部の焼結素材と接する部分にゲッター材を存在させることにより、焼結素材の内部に存在する酸素が、焼結素材の表面に拡散して、ゲッター材と結合することで、焼結素材中の酸素を除去することが開示されている。

しかしながら、金属容器内部に焼結素材とともにその接する部分にゲッター材を存在させるように封止し、加圧焼結をした場合には、ゲッター材が有する酸素除去の効力はゲッター材と接触した焼結体の表層部だけに現れやすく、焼結体の内部の酸素を十分に低減することができないため、焼結体の含有酸素を全体として均一に低減することはできないという課題が存在する。これは、加圧焼結において素材(粉末)が速やかに緻密化してしまい、焼結素材から解離した酸素が緻密な焼結体内を拡散することになるため、ゲッター材の効果を制限しているためと考えられる。

本発明の目的は、上述の課題を解決し、焼結体を全体として均一に酸素を低減でき、また脱酸素の能力を著しく向上する特徴を有する焼結体の製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、加圧焼結法による酸素低減の方法に関して、種々の検討を行った結果、金属粉末あるいは合金粉末と、該金属粉末あるいは合金粉末よりも酸化活性の高いゲッター材とを、金属容器に減圧下で封止し、低圧かつ脱酸素反応が生じる温度範囲で脱酸素反応を促進させ、脱酸素反応が進行した後に高温高压条

件で本焼結を行う加熱と加圧パターンを採用することで、焼結体に不可避免的に含有される不純物である酸素をより低減できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

すなわち、金属粉末あるいは合金粉末と、該金属粉末あるいは合金粉末よりも酸化活性の高いゲッター材とを、金属容器に減圧下で封止し、該金属容器を50 MPa以下、かつ500℃以上の温度で1～50時間保持した後に、50 MPa超、かつ1340℃以下に温度で前記金属粉末あるいは合金粉末を焼結する焼結体の製造方法である。

【0008】

また、本発明におけるゲッター材としては、元素周期律表のIV a族またはV a族の元素であることが好ましい。また、融点が1600℃以上の高融点金属を主体とする焼結体の製造に適用することが望ましく、本発明で製造される焼結体は、低酸素であるため、ターゲット材として使用されることがより好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

上述の通り、本発明の重要な特徴は、焼結体を製造する際に金属容器に原料粉末とともに原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材を封止した後に、原料粉末が焼結を開始しない温度および圧力範囲で、原料粉末に含まれる酸素をゲッター材に還元することにより、原料粉末の脱酸素処理を行い、次いで高温、高圧により焼結を進行させることで不純物元素である酸素を低減した焼結体を実現した点にある。

【0010】

本発明の焼結体の製造方法においては、まず、金属粉末あるいは合金粉末である原料粉末と、その原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材とを、金属容器に減圧下で封止する。その場合、更なる酸素の供給は遮断されるが、原料粉末の内部や表面吸着酸素、表面酸化物として金属容器内に酸素が存在する。金属容器に減圧下で封止し、更なる酸素の供給を遮断した状態で、さらに焼結が進行しにくい低温、低圧で、かつ脱酸素反応が進行できる温度で熱処理を実施する。この焼結が進行しづらい条件で熱処理を実施した場合には、金属容器内の原料粉末の充

填状態は多孔質の隙間のある状態であるので、酸素は緻密化した焼結体の内部拡散を生じることなく、原料粉末から解離して酸素ガスあるいは低価酸化物蒸気として、ゲッター材へ物質移動する。そのために、脱酸素効率が飛躍的に促進する。

【0011】

本発明のゲッター材としては、焼結体のマトリックスを構成する元素よりも酸素との親和力が高い金属元素を選択することで、酸素を除去する効果を得ることができる。

【0012】

また、金属粉末あるいは合金粉末は圧力が50MPa以下で、かつ温度が500℃以上である条件で熱処理を実施すれば、焼結が急速には促進することなしに、脱酸素反応を進行させることができる。また、脱酸素反応は熱処理の時間の経過とともに、脱酸素効果が向上するため、熱処理時間には1時間以上が必要であり、焼結効率を考慮すると、50時間以下が好適である。

【0013】

また、上記の条件により、脱酸素反応が充分進行してから、表面が清浄な粉末を加圧焼結することにより焼結体を作製する。加圧焼結により焼結体を作製する際には、50MPa以上の圧力を金属容器にかけることが望ましい。それは、この圧力以下で加圧焼結を行っても、十分な密度を有する焼結体を作製しづらいためである。また、加圧焼結時の温度条件は、金属容器の耐熱温度を考慮して設定する必要がある。鉄系の素材で構成された金属容器を使用する場合は、1340℃以下の温度で焼結することが望ましい。それは、この温度以上で加圧焼結を行うと、金属容器自身の溶解温度に近づくので、金属容器自身が溶けてしまい、焼結体を汚染してしまうためである。また、加圧焼結には、ホットプレスや熱間静水圧プレス(HIP)を使用するのが、焼結体を高密度化する上で好ましい。

【0014】

また、本発明のゲッター材としては、酸素との親和力が大きく、その酸化物の解離圧が高温でも低い元素が望ましい。そのため、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taや、希土類元素などが利用できるが、コストと工業用ハンドリングなどを

考慮して、元素周期律表のIV a 族またはV a 族の元素が望ましい。

【0015】

また、前記金属粉末および合金粉末としては、融点が1600℃以上の高融点粉末に適用することが望ましい。高融点粉末は一般的に湿式方法で精錬して、最終プロセスは酸化物から水素還元して製造する場合が多いので、粉末の表面に酸素の残存が多い。また湿式で製造した粉末は、多孔質な粉末である場合が多く、この点からも粉末表面に酸素が残存することが多い。そのため、高融点粉末で焼結体を製造する場合には、より酸素を低減する必要性が高いため、本発明の焼結体の製造方法は、高融点粉末で焼結体を作製する場合に好適である。また、高融点金属元素を成形する場合には、融点が高いために焼結プロセスが一般に適用されるので、その意味からも、高融点材料の成形体を作製する上での酸素低減には、本発明の製造方法が好適である。

【0016】

また、本発明の焼結体の製造方法は、焼結体の酸素低減効果が高いため、情報産業で使用されている薄膜形成用の低酸素のターゲット材の製造方法にも好適である。また、脱酸素処理後に加圧焼結した焼結体は、粒界が清浄状態にあるため、スパッタリング時のパーティクルの発生を低減するのに非常に有用である。そのために、この方法で製造した焼結体は特にターゲット材に最適である。

【0017】

【実施例】

(実施例1)

図1に示すように、直径50mm、高さ250mmの粉末充填スペースを持つ軟鋼製の金属容器1に、酸素を250質量ppm含有する原料粉末4であるMo粉末を充填し、直径40mm、厚み0.1mmのNb箔8枚、直径40mm、厚み0.12mmのTa箔4枚およびZr粉末17gをそれぞれゲッター材5として、金属容器の上蓋2の裏側に配置した後に、脱気口3付きの金属容器の上蓋を溶接し、脱気口3から 1.0×10^{-2} Pa以下まで減圧脱気して封止した。また、比較例としてゲッター材を金属容器内に配置しない原料粉末を充填した金属容器も作製した。

上記により作製したMo原料粉末を充填した金属容器を図2に示すHIP条件によって焼結を行った。

図2に示す本発明のHIP条件では、初期温度を常温、初期圧力を8MPaとし、最初の3時間で温度を1050℃まで上昇させたのち4時間保持した。その後、3時間をかけて圧力を146MPa上昇させ、その3時間のうち2.5時間が過ぎたところから3時間の間に温度を1250℃まで上昇させたのち3時間保持した。その後、温度と圧力を減少させてHIPを終了させた。

【0018】

また、同様にMo原料粉末を充填した金属容器を用い、本発明とは異なり初期の加熱保持を行わない図3に示すHIP条件によって焼結を行った。

図3に示すHIP条件では、初期温度を常温、初期圧力を8MPaとし、最初の3時間で温度を1050℃、圧力を146MPaまで上昇させたのち6.5時間保持した。その後、0.5時間をかけて温度を1250℃まで上昇させたのち3時間保持した。その後、温度と圧力を減少させてHIPを終了させた。

【0019】

焼結完了後、上記の本発明例および比較例の焼結体の図4に示す位置、すなわち、ゲッター材より25mm（位置①）、125mm（位置②）および225mm（位置③）の位置から酸素分析用試験片を採取し、LECO法で酸素量の分析を行った。

図2に示すHIP条件で焼結したNb箔をゲッター材とした本発明例1、Ta箔をゲッター材とした本発明例2、Zr粉末をゲッター材とした本発明例3、金属容器中にゲッター材を配置しなかった比較例1の焼結体をそれぞれ分析した結果を表1に示す。

また、図3に示す本発明とは異なるHIP条件で焼結したNb箔をゲッター材とした比較例2、Ta箔をゲッター材とした比較例3、Zr粉末をゲッター材とした比較例4、金属容器中にゲッター材を配置しなかった比較例5の焼結体をそれぞれ分析した結果を表2に示す。表1および表2中の酸素量は質量ppmの単位で記している。

表1および表2より金属容器中にゲッター材を配置し、HIP時の本焼結前に

脱酸素を促進させる工程を入れた本発明例 1～3 の焼結体は焼結体中の位置によらず酸素量が十分に低下していることがわかる。

【0020】

【表 1】

	ゲッター材	位置①	位置②	位置③	備考
本発明例 1	Nb 箔	90 ppm	90 ppm	100 ppm	本発明例
本発明例 2	Ta 箔	70 ppm	90 ppm	100 ppm	
本発明例 3	Zr 粉末	50 ppm	70 ppm	90 ppm	
比較例 1	なし	260 ppm	270 ppm	270 ppm	比較例

【0021】

【表 2】

	ゲッター材	位置①	位置②	位置③	備考
比較例 2	Nb 箔	100 ppm	220 ppm	250 ppm	比較例
比較例 3	Ta 箔	80 ppm	220 ppm	230 ppm	
比較例 4	Zr 粉末	70 ppm	210 ppm	220 ppm	
比較例 5	なし	270 ppm	280 ppm	270 ppm	

【0022】

(実施例 2)

実施例 1 と同様に、図 1 に示すように、直径 50 mm、高さ 250 mm の粉末充填スペースを持つ軟鋼製の金属容器 1 に、酸素を 1000 質量 ppm 含有する原料粉末 4 である Ru 原料粉末を充填し、直径 40 mm、厚み 0.12 mm の Ta 箔 4 枚をゲッター材 5 として、金属容器の上蓋 2 の裏側に配置した後に、脱気口 3 付きの金属容器の上蓋を溶接し、脱気口 3 から 1.0×10^{-2} Pa 以下まで減圧脱気して封止した。

上記により作製した Ru 原料粉末を充填した金属容器を図 5 に示す HIP 条件によって焼結を行い、この焼結体を本発明例 4 とした。また、比較例として図 6

に示す本発明とは異なるH I P条件によっても焼結を行い、この焼結体を比較例6とした。

【0023】

図5に示す本発明例のH I P条件では、初期温度を常温、初期圧力を8MPaとし、最初の3時間で温度を900℃まで上昇させたのち4時間保持した。その後、3時間をかけて圧力を146MPa上昇させ、その3時間のうち2時間が過ぎたところから3時間の間に温度を1300℃まで上昇させたのち3時間保持した。その後、温度と圧力を減少させてH I Pを終了させた。

図6に示す比較例のH I P条件では、初期温度を常温、初期圧力を8MPaとし、最初の3時間で温度を900℃、圧力を146MPaまで上昇させたのち6時間保持した。その後、1時間をかけて温度を1300℃まで上昇させたのち3時間保持した。その後、温度と圧力を減少させてH I Pを終了させた。

【0024】

焼結完了後、実施例1と同様に、上記の本発明例4および比較例6の焼結体の図4に示す位置①、位置②および位置③から酸素分析用試験片を採取し、LECO法で酸素量の分析を行った。酸素分析結果を表3に示す。表3中の酸素量は質量ppmの単位で記している。表3より金属容器中にゲッター材を配置し、H I P時の本焼結前に脱酸素を促進させる工程を入れた本発明例4の焼結体は焼結体中の位置によらず酸素量が十分に低下していることがわかる。

【0025】

【表3】

	H I P条件	位置①	位置②	位置③	備考
本発明例4	図5	150ppm	160ppm	160ppm	本発明例
比較例6	図6	140ppm	300ppm	350ppm	比較例

【0026】

(実施例3)

実施例1と同様に、図1に示すように、直径50mm、高さ250mmの粉末充填スペースを持つ軟鋼製の金属容器1に、酸素を250質量ppm含有する原

料粉末 4 である Mo 原料粉末を充填し、直径 40 mm、厚み 0.12 mm の Ta 箔 4 枚をゲッター材 5 として、金属容器の上蓋 2 の裏側に配置した後に、脱気口 3 付きの金属容器の上蓋を溶接し、脱気口 3 から 10×10^{-2} Pa 以下まで減圧脱気して封止した。

上記により作製した Mo 原料粉末を充填した金属容器を大気圧の Ar 雰囲気中で $850^{\circ}\text{C} \times 20$ 時間の熱処理を行った後、図 7 に示す HIP 条件によって焼結を行い、この焼結体を本発明例 5 とした。また、比較例として HIP 焼結前の熱処理を施さないで図 7 に示す HIP 条件によって焼結を行い、この焼結体を比較例 7 とした。

図 7 に示す HIP 条件では、初期温度を常温、初期圧力を 8 MPa とし、最初の 3 時間で温度を 1250°C 、圧力を 146 MPa まで上昇させたのち 3 時間保持した。その後、温度と圧力を減少させて HIP を終了させた。

【0027】

焼結完了後、実施例 1 と同様に、上記の本発明例 5 および比較例 7 の焼結体の図 4 に示す位置①、位置②および位置③から酸素分析用試験片を採取し、LECO 法により酸素量の分析を行った。酸素分析結果を表 4 に示す。表 4 中の酸素量は質量 ppm の単位で記している。表 4 より金属容器中にゲッター材を配置し HIP 時の本焼結前に脱酸素を促進させる工程を入れた焼結体は焼結体中の位置によらず酸素量が十分に低下していることがわかる。

【0028】

【表 4】

	熱処理	位置①	位置②	位置③	備考
本発明例 5	あり	80 ppm	80 ppm	100 ppm	本発明例
比較例 7	なし	90 ppm	200 ppm	230 ppm	比較例

【0029】

(実施例 4)

実施例 1 と同様に、図 1 に示すように、直径 50 mm、高さ 250 mm の粉末充填スペースを持つ軟鋼製の金属容器 1 に、酸素を 1000 質量 ppm 含有する

原料粉末 4 である Ru 原料粉末を充填し、直径 40 mm、厚み 0.12 mm の Ta 箔 4 枚をゲッター材 5 として、金属容器の上蓋 2 の裏側に配置した後に、脱気口 3 付きの金属容器の上蓋を溶接し、脱気口 3 から 1.0×10^{-2} Pa 以下まで減圧脱気して封止した。

上記により作製した Ru 原料粉末を充填した金属容器を図 8 に示す HIP 条件によって焼結を行い、この焼結体を本発明例 6 とした。また、比較例として図 9 に示す本発明とは異なる HIP 条件によっても焼結を行い、この焼結体を比較例 8 とした。

【0030】

図 8 に示す本発明の HIP 条件では、初期温度を常温、初期圧力を 31 MPa とし、最初の 3 時間で温度を 900℃まで上昇させたのち 4.5 時間保持した。その後、2.5 時間をかけて圧力を 146 MPa 上昇させ、その 2.5 時間のうち 1.5 時間が過ぎたところから 3 時間の間に温度を 1300℃まで上昇させたのち 3 時間保持した。その後、温度と圧力を減少させて HIP を終了させた。

図 9 に示す比較例の HIP 条件では、初期温度を常温、初期圧力を 54 MPa とし、最初の 3 時間で温度を 900℃まで上昇させたのち 5 時間保持した。その後、2 時間をかけて圧力を 146 MPa 上昇させ、その 2 時間のうち 1 時間が過ぎたところから 3 時間の間に温度を 1300℃まで上昇させたのち 3 時間保持した。その後、温度と圧力を減少させて HIP を終了させた。

【0031】

焼結完了後、実施例 1 と同様に、上記の本発明例 6 および比較例 8 の焼結体の図 4 に示す位置①、位置②および位置③から酸素分析用試験片を採取し、LECO 法で酸素量の分析を行った。酸素分析結果を表 5 に示す。表 5 中の酸素量は質量 ppm の単位で記している。表 5 より金属容器中にゲッター材を配置し HIP 時の本焼結前に脱酸素を促進させる工程を入れた本発明例 6 の焼結体は焼結体中の位置によらず酸素量が十分に低下していることがわかる。

【0032】

【表 5】

	H I P 条件	位置①	位置②	位置③	備考
本発明例 6	図 8	1 5 0 p p m	1 7 0 p p m	1 9 0 p p m	本発明例
比較例 8	図 9	1 4 0 p p m	2 0 0 p p m	2 8 0 p p m	比較例

【0033】

【発明の効果】

本発明によれば、低酸素の金属焼結体を製造することが簡易になり、金属焼結体の製造に欠かせない技術となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例における原料粉末を充填した金属容器の状態を示す図である。

【図 2】

実施例 1 における本発明の H I P の温度および圧力条件を示す図である。

【図 3】

実施例 1 における比較例の H I P の温度および圧力条件を示す図である。

【図 4】

実施例における焼結体の酸素分析用試験片の採取位置を示す図である。

【図 5】

実施例 2 における本発明の H I P の温度および圧力条件を示す図である。

【図 6】

実施例 2 における比較例の H I P の温度および圧力条件を示す図である。

【図 7】

実施例 3 における H I P の温度および圧力条件を示す図である。

【図 8】

実施例 4 における本発明の H I P の温度および圧力条件を示す図である。

【図 9】

実施例 4 における比較例の H I P の温度および圧力条件を示す図である。

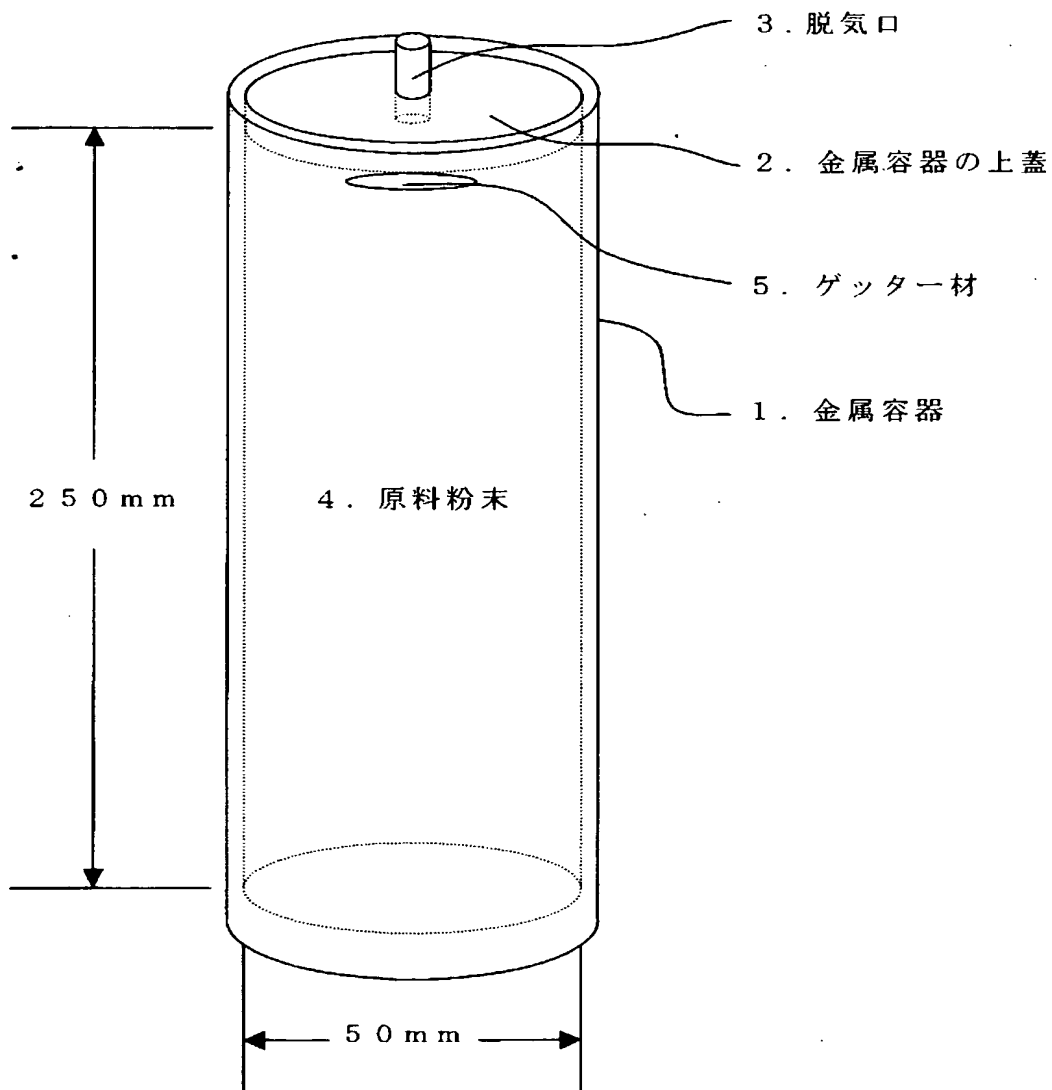
【符号の説明】

1. 金属容器、2. 金属容器の上蓋、3. 脱気口、4. 原料粉末、5. ゲッター材

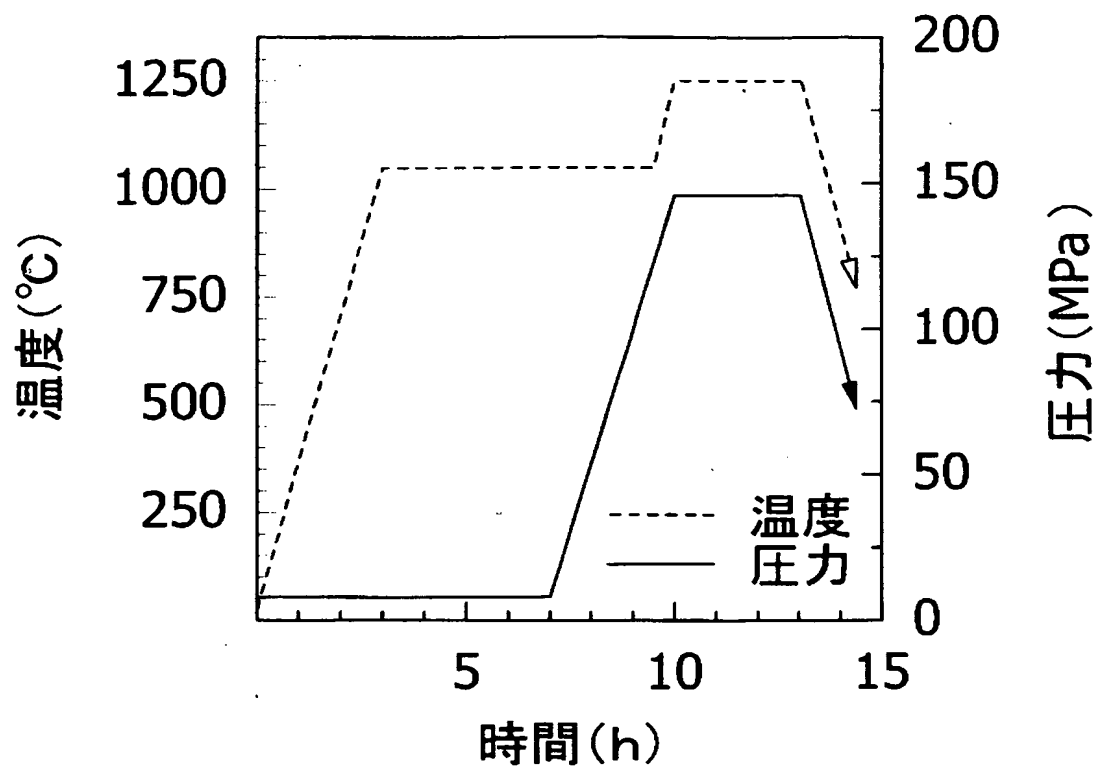
【書類名】

図面

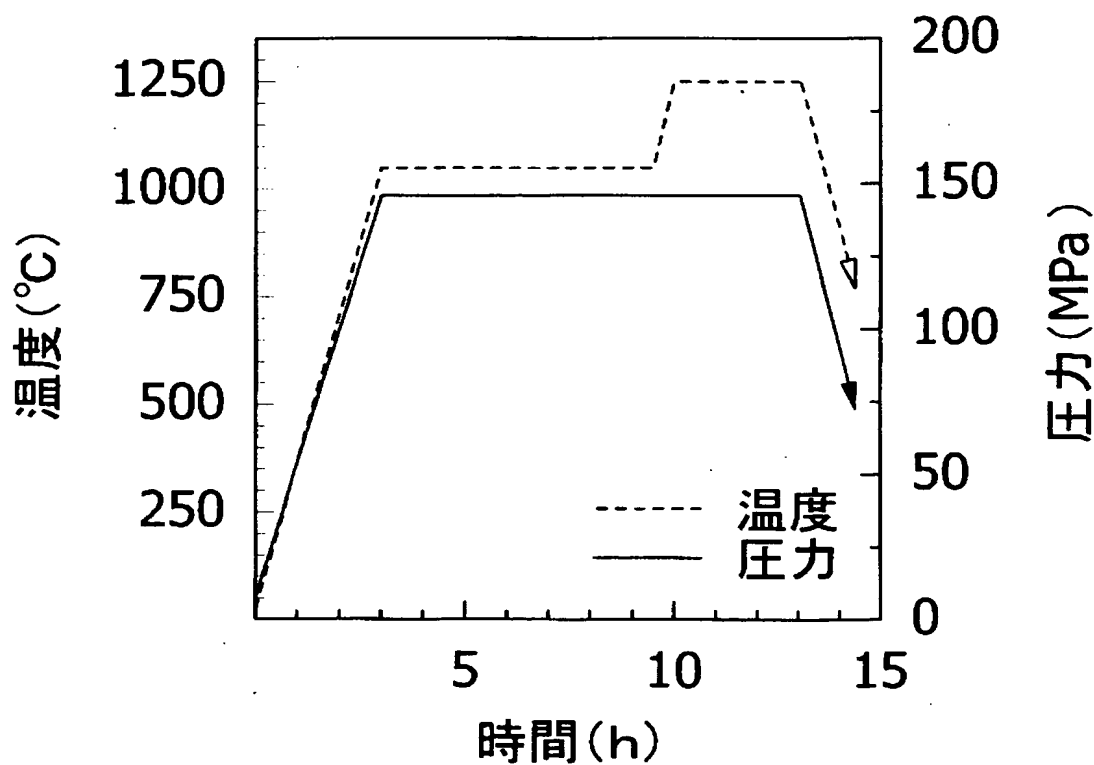
【図 1】



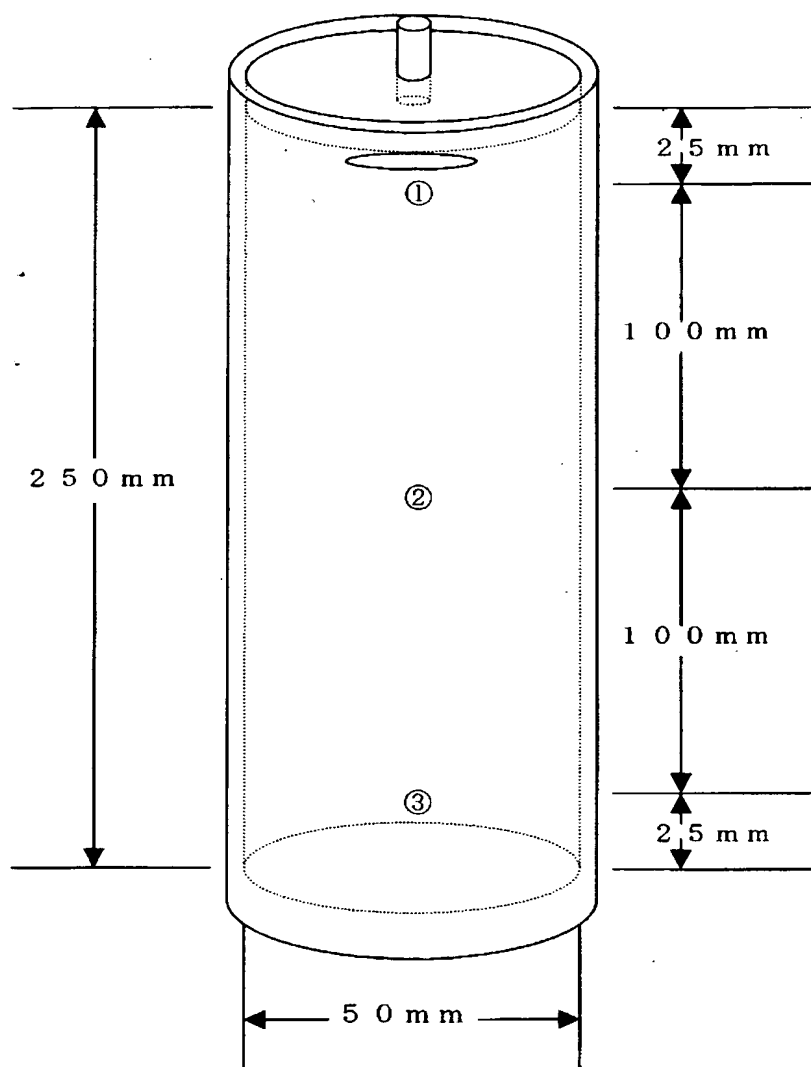
【図 2】



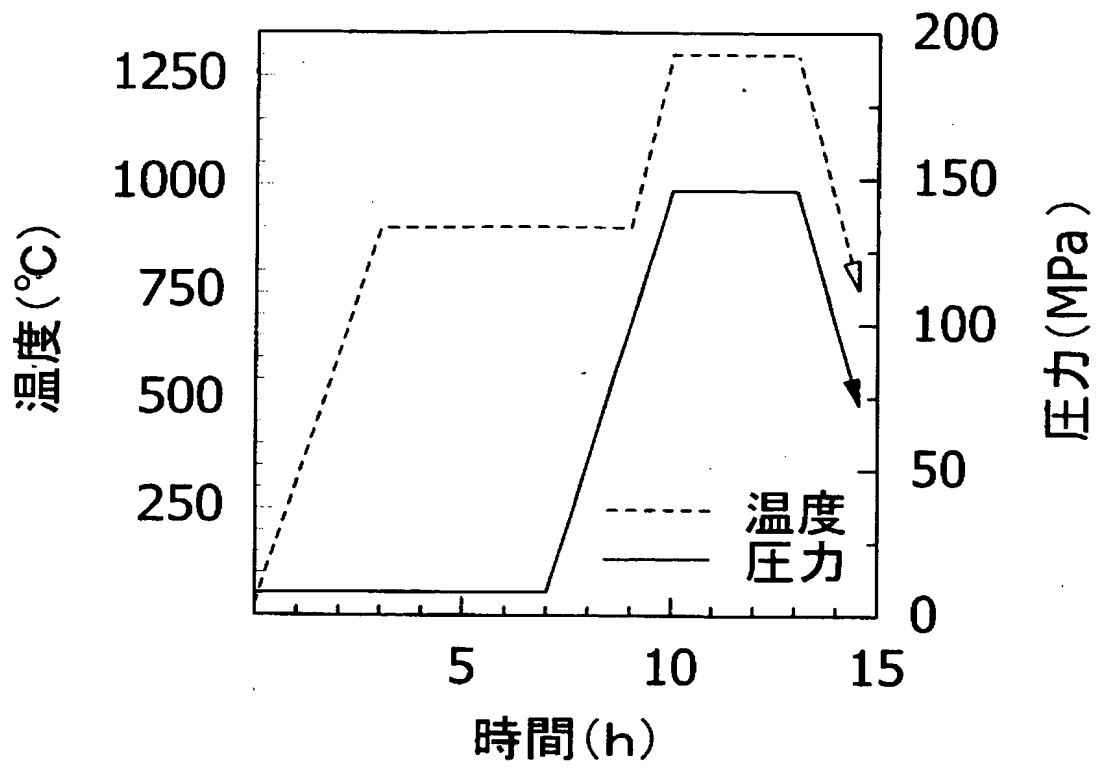
【図 3】



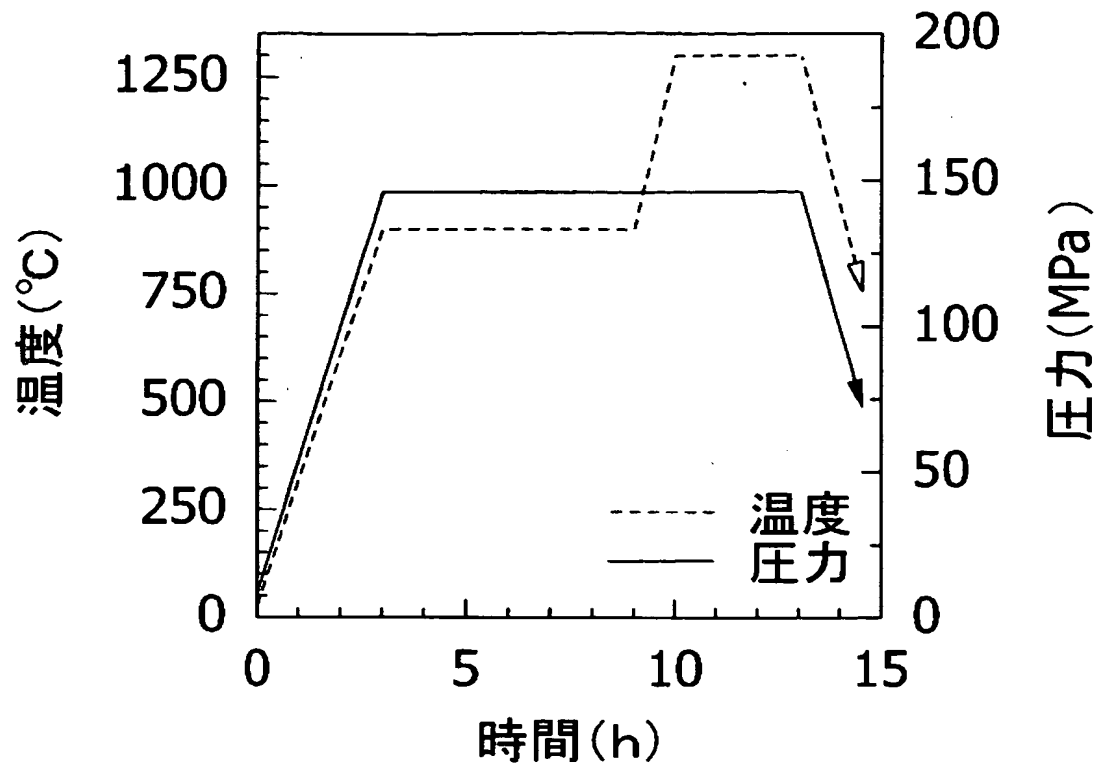
【図 4】



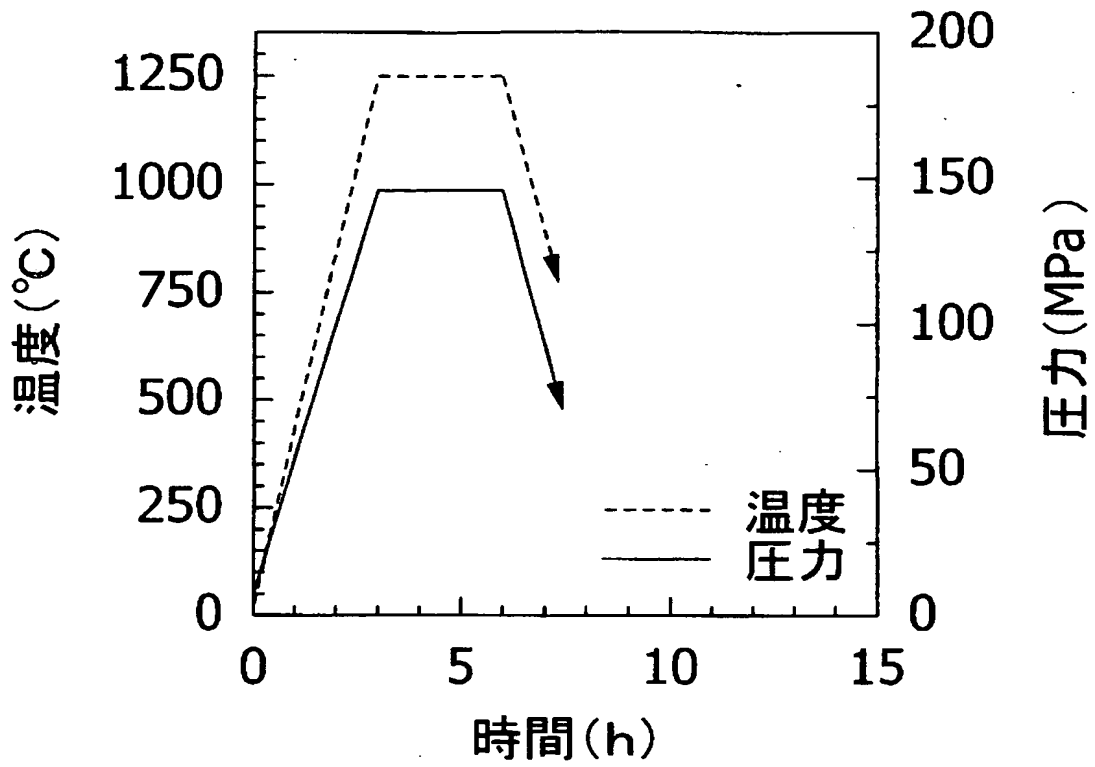
【図 5】



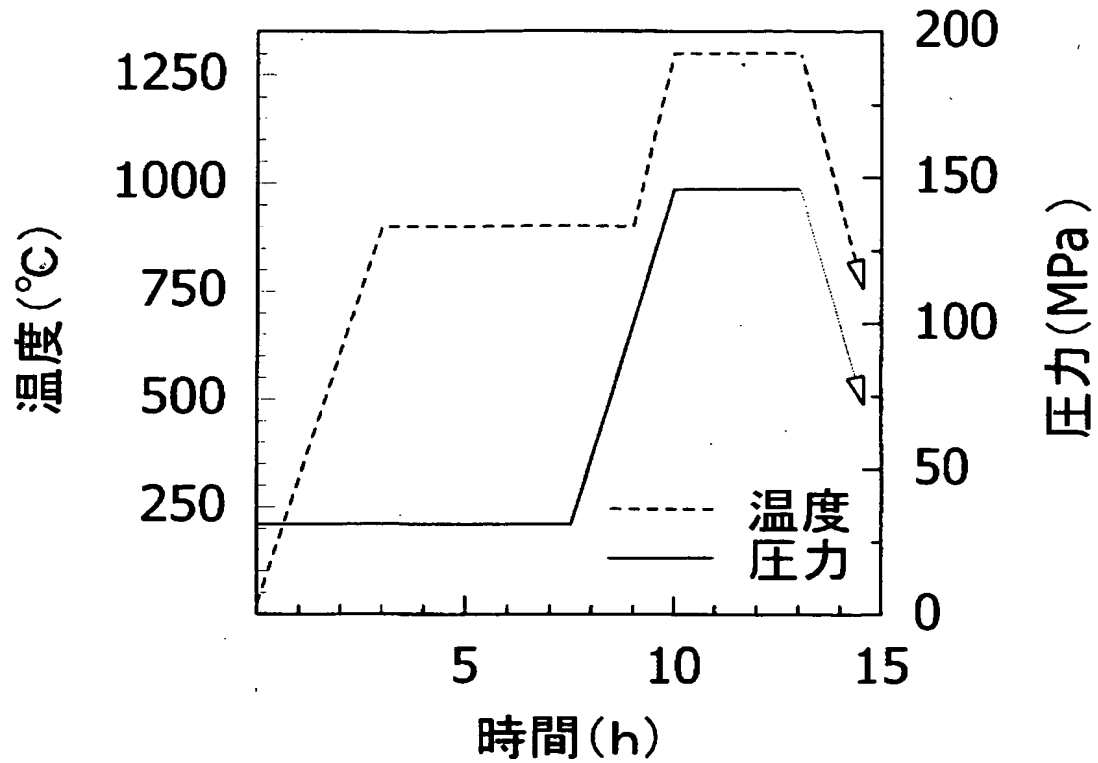
【図 6】



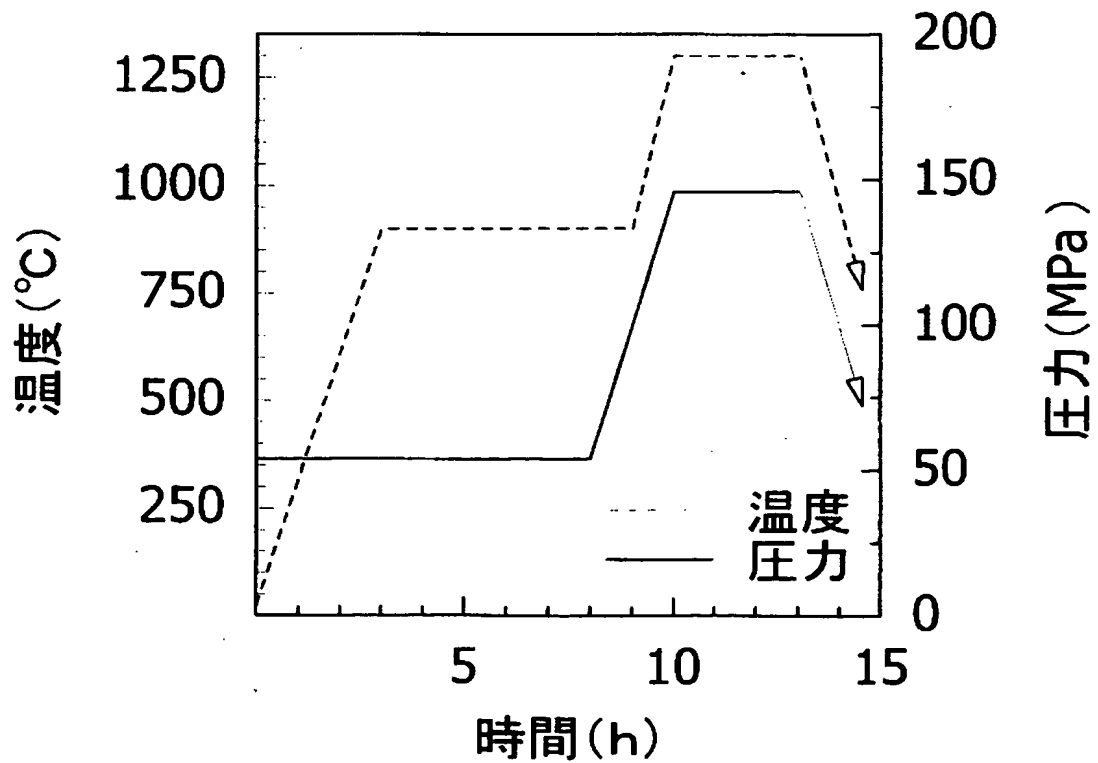
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焼結体を全体として均一に酸素を低減でき、また脱酸素の能力を著しく向上する特徴を有する焼結体の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属粉末あるいは合金粉末と、該金属粉末あるいは合金粉末よりも酸化活性の高いゲッター材とを、金属容器に減圧下で封止し、該金属容器を 5 0 MP a 以下、かつ 5 0 0 ℃以上の温度で 1 ～ 5 0 時間保持した後に、 5 0 MP a 超、かつ 1 3 4 0 ℃以下に温度で前記金属粉末あるいは合金粉末を焼結する焼結体の製造方法である。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 3 6 4 5
受付番号	5 0 3 0 0 5 2 5 3 5 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月31日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 6 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号

氏 名

日立金属株式会社